

PCT/JP03/16547

PCT/JP03/16547

24.12.03 #2

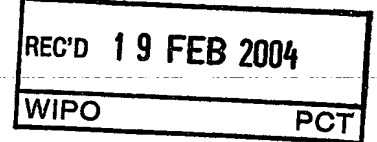
日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年12月25日
Date of Application:

出願番号 特願2002-374110
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2002-374110]



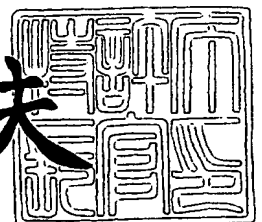
出願人 富士ゼロックス株式会社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 2月 5日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 FE02-02062

【提出日】 平成14年12月25日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B82B 3/00

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県足柄上郡中井町境 4 3 0 グリーンテクなかい
富士ゼロックス株式会社内

【氏名】 真鍋 力

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県足柄上郡中井町境 4 3 0 グリーンテクなかい
富士ゼロックス株式会社内

【氏名】 岸 健太郎

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株
式会社内

【氏名】 重松 大志

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県足柄上郡中井町境 4 3 0 グリーンテクなかい
富士ゼロックス株式会社内

【氏名】 吉沢 久江

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株
式会社内

【氏名】 渡辺 美穂

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県足柄上郡中井町境 4 3 0 グリーンテクなかい
富士ゼロックス株式会社内

【氏名】 下谷 啓

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県足柄上郡中井町境430グリーンテクなかい
富士ゼロックス株式会社内

【氏名】 渡邊 浩之

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県足柄上郡中井町境430グリーンテクなかい
富士ゼロックス株式会社内

【氏名】 清水 正昭

【特許出願人】

【識別番号】 000005496

【氏名又は名称】 富士ゼロックス株式会社

【電話番号】 (0462)38-8516

【代理人】

【識別番号】 100087343

【弁理士】

【氏名又は名称】 中村 智廣

【選任した代理人】

【識別番号】 100082739

【弁理士】

【氏名又は名称】 成瀬 勝夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100085040

【弁理士】

【氏名又は名称】 小泉 雅裕

【選任した代理人】

【識別番号】 100108925

【弁理士】

【氏名又は名称】 青谷 一雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100114498

【弁理士】

【氏名又は名称】 井出 哲郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100120710

【弁理士】

【氏名又は名称】 片岡 忠彦

【選任した代理人】

【識別番号】 100110733

【弁理士】

【氏名又は名称】 鳥野 正司

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012058

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9004814

【包括委任状番号】 9004812

【包括委任状番号】 9004813

【包括委任状番号】 9700092

【包括委任状番号】 0000602

【包括委任状番号】 0202861

【包括委任状番号】 0215435

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 塗料、塗布膜、および塗布膜の形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 官能基を有するカーボンナノチューブと、前記官能基と架橋反応を起こす架橋剤とを含むことを特徴とする塗料。

【請求項 2】 前記官能基が、 $-COOR$ （ R は、置換または未置換の炭化水素基）であることを特徴とする請求項 1 に記載の塗料。

【請求項 3】 前記架橋剤が、ポリオールであることを特徴とする請求項 2 に記載の塗料。

【請求項 4】 前記架橋剤が、グリセリンおよび／またはエチレングリコールであることを特徴とする請求項 2 に記載の塗料。

【請求項 5】 さらに溶剤を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の塗料。

【請求項 6】 前記架橋剤が、溶剤を兼ねることを特徴とする請求項 5 に記載の塗料。

【請求項 7】 官能基を有するカーボンナノチューブと、前記官能基と架橋反応を起こす架橋剤とを含む塗料を塗布し、これを硬化させることにより得られた塗布膜。

【請求項 8】 前記官能基が、 $-COOR$ （ R は、置換または未置換の炭化水素基）であることを特徴とする請求項 7 に記載の塗布膜。

【請求項 9】 前記架橋剤が、ポリオールであることを特徴とする請求項 8 に記載の塗布膜。

【請求項 10】 前記架橋剤が、グリセリンおよび／またはエチレングリコールであることを特徴とする請求項 8 に記載の塗料。

【請求項 11】 前記塗料が、さらに溶剤を含むことを特徴とする請求項 7 に記載の塗布膜。

【請求項 12】 前記架橋剤が、溶剤を兼ねることを特徴とする請求項 11 に記載の塗布膜。

【請求項 13】 官能基を有するカーボンナノチューブ、および、前記官能基と架橋反応を起こす架橋剤を含む塗料を被塗物に塗布する塗布工程と、塗布後

の前記塗料を硬化する硬化工程と、を含むことを特徴とする塗布膜の形成方法。

【請求項 14】 前記塗布工程に先立ち、官能基を有するカーボンナノチューブに、前記官能基と架橋反応を起こす架橋剤を混合し、前記塗料を調製するための混合工程を含むことを特徴とする請求項 13 に記載の塗布膜の形成方法。

【請求項 15】 前記混合工程に先立ち、カーボンナノチューブに官能基を導入する付加工程を含むことを特徴とする請求項 14 に記載の塗布膜の形成方法。

【請求項 16】 前記付加工程が、カーボンナノチューブにカルボキシル基を導入し、さらにこれをエステル化する工程であることを特徴とする請求項 15 に記載の塗布膜の形成方法。

【請求項 17】 前記官能基が、 $-COOR$ (R は、置換または未置換の炭化水素基) であることを特徴とする請求項 13 ～ 15 のいずれか 1 に記載の塗布膜の形成方法。

【請求項 18】 前記官能基が $-COOR$ (R は、置換または未置換の炭化水素基) であり、前記架橋剤がポリオールであることを特徴とする請求項 13 ～ 15 のいずれか 1 に記載の塗布膜の形成方法。

【請求項 19】 前記官能基が $-COOR$ (R は、置換または未置換の炭化水素基) であり、前記架橋剤がグリセリンおよび／またはエチレングリコールであることを特徴とする請求項 13 ～ 15 のいずれか 1 に記載の塗料。

【請求項 20】 前記官能基が $-COOR$ (R は、置換または未置換の炭化水素基) であり、前記架橋剤がポリオールであり、かつ、前記硬化工程が、加熱することにより硬化する工程であることを特徴とする請求項 13 ～ 15 のいずれか 1 に記載の塗布膜の形成方法。

【請求項 21】 前記塗料が、さらに溶剤を含むことを特徴とする請求項 13 に記載の塗布膜の形成方法。

【請求項 22】 前記架橋剤が、溶剤を兼ねることを特徴とする請求項 21 に記載の塗布膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、カーボンナノチューブの特性を利用した電子素子、電子材料、構造材料等を製造するに際し、好適に利用可能なカーボンナノチューブを含有する塗料および塗布膜、並びに塗布膜の形成方法に関する。

【0002】**【従来の技術】****【特許文献1】**

特開 2002-290094号公報

【特許文献2】

特開 2001-267782号公報

【特許文献3】

特開 2000-26760号公報

【特許文献4】

特表 2002-503204号公報

【0003】

1991年に発見されたカーボンナノチューブは、それまで知られていたグラファイト、アモルファスカーボン、ダイヤモンドとは異なる新しい炭素の同素体として注目を集めている。その理由はカーボンナノチューブが、それまでの炭素物質とは異なる特異な電子物性を示すためである。

【0004】

カーボンナノチューブは、炭素のみを構成元素とした新しい材料であり、光官能効果、半導体材料、水素貯蔵材料等の機能が発見され、電子工業の各分野における活用が望まれている。特に、カーボンナノチューブは、わずかに原子配列の仕方（カイラリティ）が変化することで、半導体にも、導体にもなり得ることから、ナノメートルサイズの低次元電気伝導材料やスイッチング素子としての期待も高い。また、電界放出型の電子源や水素貯蔵材料としても注目されている他、トンネル電子顕微鏡や原子間力顕微鏡の探針としての利用も試みられている。

【0005】

一方、カーボンナノチューブは、導電性、熱伝導性、電磁波シールド性等の機

能の付与要素として知られている。例えば、ポリアミド、ポリエステル、ポリエーテル、ポリイミド等の有機ポリマー、あるいは、ガラス、セラミックス材料等の無機ポリマーなどをマトリックスとして用い、カーボンナノチューブと複合することで、導電性、熱伝導性、電磁波シールド性等の機能を有する構造材料用複合材が得られることは知られている。

【0006】

従来技術としては、例えば、特許文献1には、カーボンナノチューブと導電性繊維を特定量含有してなる熱可塑性樹脂材料からなる電磁波シールド材料およびそれからなる成形体が開示されている。この技術によれば、電磁波による機器の障害を防止し得る、優れた電磁波シールド性を有し、特に高周波領域のシールド性に優れる電磁波シールド材料等が得られるとされる。

【0007】

また、特許文献2には、カーボンナノチューブを水に懸濁させて誘電率を水に比べて大きくしたカーボンナノチューブ／水混合物を得て、これを2個の導体の間に充填して形成体を得る技術が開示されている。この技術によれば、マイクロ波の電磁波吸収材として、水よりも誘電率の大きい電磁波吸収遮蔽材料を安価で、容易に製作することができるとされる。

【0008】

さらに、特許文献3には、オルガノポリシロキサンを主剤とし、それに架橋剤として官能性側鎖を有するオルガノシロキサンおよび硬化触媒が配合された組成物や、セラミックス粒子に高熱用溶媒が配合された組成物や、ペルヒドロポリシラザンの有機溶媒溶液や、金属酸化物粉末の存在下に調製されたグリシジルエーテル型エポキシ樹脂プレポリマーの被膜形成性成分にカーボンナノチューブおよびカーボンマイクロコイルを配合して機能性コーティング剤組成物が開示されている。この技術によれば、所望の厚さに容易に塗布し、堅牢な被膜を容易に形成することができて、かつ優れた抵抗発熱性、静電気防止性、電磁波シールド性、等の諸機能を備えた塗布膜が得られるとされる。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

カーボンナノチューブは、アスペクト比が高く、非常に細いため、材料として使うことが難しかった。カーボンナノチューブの中では比較的径が太く、しかも安価で、大量合成が可能な多層のカーボンナノチューブであっても、太いもので直径 50 nm 程度、長さは数 μ m 程度と、やはりアスペクト比が高く、非常に細い。

【0010】

そこで、上記技術を含むこれまでの技術では、例えば、電磁波のシールド材料や導電材料に利用する場合、例えば、ポリアミド等のポリマーの結着剤にカーボンナノチューブを分散させて塗布膜を形成するといったことが行われてきた。しかしながら、このように形成した塗布膜では、カーボンナノチューブ同士が接触する確率が低くなり、電子やホールの高い伝送特性といったカーボンナノチューブ自身が有する優れた特徴を十分に生かすことができないという問題点があった。

【0011】

一方、これまでは、結着剤によらず、カーボンナノチューブだけで構成された塗布膜等は、単にカーボンナノチューブの集合体でしかなく、カーボンナノチューブのみで構成された塗布膜が実現されれば、その優れた電磁波の吸収・伝送特性、直流電流輸送特性をそのままの形で生かすことの出来る材料の実現が期待できる。特に、カーボンナノチューブ同士が確実に接続し、ネットワーク構造となっている塗布膜であれば、カーボンナノチューブ特有の上記特性を最大限に引き出すことができるものと考えられる。

【0012】

ところで、特許文献 4 には、化学的置換によってまたは官能性成分の吸着によって官能化されているカーボンナノチューブ、官能化されたカーボンナノチューブが互いに連結して構成する複合体構造、こうしたカーボンナノチューブの表面上に官能基を導入する方法、並びに官能化されたカーボンナノチューブの用途についての技術が開示されている。この文献には、官能化されたカーボンナノチューブを利用してカーボンナノチューブ相互を架橋することができることについても開示されている。しかし、この文献に記載された技術は、基本的にはカーボン

ナノチューブに機能性を有する官能基を接続し、その官能化されたカーボンナノチューブ自体の機能性を利用しようとするものであり、そもそも塗布膜を形成しようという発想が無い。しかも、当該文献に記載された技術では、塗料を調製することはできず、そのため勿論、塗布膜を形成することもできないものであった。

【0013】

したがって、本発明は、実質的にカーボンナノチューブのみで構成され、しかもカーボンナノチューブ同士が確実に接続して、ネットワーク構造となっている塗布膜、および該塗布膜を形成し得る塗料、並びに該塗布膜の形成方法を提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】

上記目的は、以下の本発明により達成される。すなわち本発明は、外周に官能基を有するカーボンナノチューブと、前記官能基と架橋反応を起こす架橋剤とを含むことを特徴とする塗料、および該塗料を塗布し、これを硬化させることにより得られた塗布膜である。

【0015】

本発明の塗料によれば、官能基を有するカーボンナノチューブと、前記官能基と架橋反応を起こす架橋剤とが含まれるため、塗布することによりカーボンナノチューブがネットワーク化された状態の塗布膜を、簡単に形成することができる。得られる本発明の塗布膜は、マトリックス状に硬化したものとなり、カーボンナノチューブ同士が架橋部分を介して接続しており、電子やホールの高い伝送特性といったカーボンナノチューブ自身が有する特徴を存分に発揮することができる。

【0016】

本発明において、前記官能基としては、 $-COOR$ （ R は、置換または未置換の炭化水素基）を挙げることができる。カーボンナノチューブにカルボキシル基を導入することは、比較的容易であり、しかも得られる物質（カーボンナノチューブカルボン酸）は、反応性に富むため、その後エステル化して官能基を $-CO$

OR (Rは、置換または未置換の炭化水素基) とすることは比較的容易である。
この官能基は架橋反応しやすく、塗布膜形成に適している。

【0017】

また、当該官能基に対応する前記架橋剤として、ポリオールを挙げることができる。ポリオールは、 -COOR (Rは、置換または未置換の炭化水素基) との反応により硬化し、容易に強固な架橋体を形成する。ポリオールの中でも、グリセリンやエチレングリコールは、上記官能基との反応性が良好であることは勿論、それ自体生分解性が高く、製造時に過剰に用いても、環境に対する負荷が小さい。

前記塗料には、さらに溶剤を含ませることができ、前記架橋剤の種類によっては、当該架橋剤が、その溶剤を兼ねることも可能である。

【0018】

一方、本発明の塗布膜の形成方法は、官能基を有するカーボンナノチューブ、および、前記官能基と架橋反応を起こす架橋剤を含む塗料を被塗物に塗布する塗布工程と、塗布後の前記塗料を硬化する硬化工程と、を含むことを特徴とする。また、塗布の前に塗料を調製する場合には、前記塗布工程に先立ち、官能基を有するカーボンナノチューブに、前記官能基と架橋反応を起こす架橋剤を混合し、前記塗料を調製するための混合工程が為される。さらに、未反応のカーボンナノチューブを出発原料として塗布膜を形成するには、前記混合工程に先立ち、カーボンナノチューブに官能基を導入する付加工程が為される。

【0019】

前記官能基としては、 -COOR (Rは、置換または未置換の炭化水素基) が挙げられ、このとき前記架橋剤としては、ポリオール (中でもグリセリンおよび/またはエチレングリコール) が挙げられる。この組み合わせの場合、前記硬化工程が、加熱することにより硬化する工程とすればよい。

【0020】

前記官能基が -COOR (Rは、置換または未置換の炭化水素基) の場合、前記付加工程としては、カーボンナノチューブにカルボキシル基を導入し、さらにこれをエステル化する工程とすればよい。

前記塗料としては、さらに溶剤を含ませることができ、前記架橋剤の種類によっては、当該架橋剤が、その溶剤を兼ねることも可能である。

【0021】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

[塗料]

本発明の塗料は、官能基を有するカーボンナノチューブと、前記官能基と架橋反応を起こす架橋剤とが、必須成分として含まれ、その他必要に応じて各種添加剤が含まれる。

【0022】

(カーボンナノチューブ)

一般にカーボンナノチューブとは、炭素の六角網目のグラフェンシートが、チューブの軸に平行に管を形成したものを言う。カーボンナノチューブは、さらに分類され、グラフェンシートが1枚の構造のものは単層カーボンナノチューブ（シングルウォールカーボンナノチューブ：SWNT）と呼ばれ、一方、多層のグラフェンシートから構成されているものは多層カーボンナノチューブ（マルチウォールカーボンナノチューブ：MWNT）と呼ばれている。どのような構造のカーボンナノチューブが得られるかは、合成方法や条件によってある程度決定される。

【0023】

本発明において、主要な構成要素であるカーボンナノチューブは、単層カーボンナノチューブでも、二層以上の多層カーボンナノチューブでも構わない。いずれのカーボンナノチューブを用いるか、あるいは双方を混合するかは、塗布膜の用途により、あるいはコストを考慮して、適宜、選択すればよい。

【0024】

また、単層カーボンナノチューブの変種であるカーボンナノホーン（一方の端部から他方の端部まで連続的に拡張しているホーン型のもの）、カーボンナノコイル（全体としてスパイラル状をしているコイル型のもの）、カーボンナノビーズ（中心にチューブを有し、これがアモルファスカーボン等からなる球状のビー

ズを貫通した形状のもの)、カップスタック型ナノチューブ、カーボンナノホーンやアモルファスカーボンで外周を覆われたカーボンナノチューブ等、厳密にチューブ形状をしていないものも、本発明においてカーボンナノチューブとして用いることができる。

【0025】

さらに、カーボンナノチューブ中に金属等が内包されている金属内包ナノチューブ、フラーレンまたは金属内包フラーレンがカーボンナノチューブ中に内包されるピーポッドナノチューブ等、何らかの物質をカーボンナノチューブ中に内包したカーボンナノチューブも、本発明においてカーボンナノチューブとして用いることができる。

【0026】

以上のように、本発明においては、一般的なカーボンナノチューブのほか、その変種や、種々の修飾が為されたカーボンナノチューブ等、いずれの形態のカーボンナノチューブでも、その反応性から見て問題なく使用することができる。したがって、本発明における「カーボンナノチューブ」には、これらのものが全て、その概念に含まれる。

【0027】

これらカーボンナノチューブの合成は、従来から公知のアーク放電法、レーザーアブレーション法、CVD法のいずれの方法によっても行うことができ、本発明においては制限されない。これらのうち、高純度なカーボンナノチューブが合成できるとの観点からは、磁場中でのアーク放電法が好ましい。

【0028】

用いられるカーボンナノチューブの直径としては、0.3 nm以上100 nm以下であることが好ましい。カーボンナノチューブの直径が、当該範囲を超えると、合成が困難であり、コストの点で好ましくない。カーボンナノチューブの直径のより好ましい上限としては、30 nm以下である。

【0029】

一方、一般的にカーボンナノチューブの直径の下限としては、その構造から見て、0.3 nm程度であるが、あまりに細すぎると合成時の収率が低くなる点で

好ましくない場合もあるため、1 nm以上とすることがより好ましく、10 nm以上とすることがさらに好ましい。

【0030】

用いられるカーボンナノチューブの長さとしては、0.1 μm 以上100 μm 以下であることが好ましい。カーボンナノチューブの長さが、当該範囲を超えると、合成が困難、もしくは、合成に特殊な方法が必要となりコストの点で好ましくなく、当該範囲未満であると、一本のカーボンナノチューブにおける架橋結合点数が少なくなる点で好ましくない。カーボンナノチューブの長さの上限としては、10 μm 以下であることがより好ましく、下限としては、1 μm 以上であることがより好ましい。

【0031】

塗料におけるカーボンナノチューブの含有量としては、カーボンナノチューブの長さ・太さ、単層か多層か、有する官能基の種類・量、架橋剤の種類・量、溶剤やその他添加剤の有無・種類・量、等により一概には言えず、硬化後良好な塗布膜が形成される程度に高濃度であることが望まれるが、塗布適性が低下するので、あまり高くし過ぎないことが望ましい。

【0032】

また、具体的なカーボンナノチューブの割合としては、既述の如く一概には言えないが、官能基の質量は含めないで、塗料全量に対し0.01～10 g/l程度の範囲から選択され、0.1～5 g/l程度の範囲が好ましく、0.5～1.5 g/l程度の範囲がより好ましい。

【0033】

使用しようとするカーボンナノチューブの純度が高く無い場合には、塗料の調製前に、予め精製して、純度を高めておくことが望ましい。本発明においてこの純度は、高ければ高いほど好ましいが、具体的には90%以上であることが好ましく、95%以上であることがより好ましい。カーボンナノチューブの精製方法に特に制限はなく、従来公知の方法をいずれも採用することができる。

【0034】

(官能基)

本発明において、カーボンナノチューブが有する官能基としては、カーボンナノチューブに化学的に付加させることができ、かつ、何らかの架橋剤により架橋反応を起こし得るものであれば、特に制限されず、如何なる官能基であっても選択することができる。具体的な官能基としては、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{COX}$ 、 $-\text{MgX}$ 、 $-\text{X}$ （以上、 X はハロゲン）、 $-\text{OR}$ 、 $-\text{NR}^1\text{R}^2$ 、 $-\text{NCO}$ 、 $-\text{NCS}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{R}'\text{CHOH}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{COSH}$ 、 $-\text{SR}$ 、 $-\text{SiR}'_3$ （以上、 R 、 R^1 、 R^2 および R' は、それぞれ独立に、置換または未置換の炭化水素基）等の基が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0035】

これらの中でも、 $-\text{COOR}$ （ R は、置換または未置換の炭化水素基）は、カルボキシル基がカーボンナノチューブへの導入が比較的容易で、それにより得られる物質（カーボンナノチューブカルボン酸）をエステル化させることで容易に官能基として導入することができ、しかも、架橋剤による反応性も良好であることから、特に好ましい。

【0036】

官能基 $-\text{COOR}$ における R は、置換または未置換の炭化水素基であり特に制限は無いが、反応性、溶解度、粘度、塗料の溶剤としての使いやすさの観点から、炭素数が1～10の範囲のアルキル基であることが好ましく、1～5の範囲のアルキル基であることがより好ましく、特にメチル基またはエチル基が好ましい。

【0037】

官能基の導入量としては、カーボンナノチューブの長さ・太さ、単層か多層か、官能基の種類等により異なり、一概には言えないが、1本のカーボンナノチューブに2以上の官能基が付加する程度の量とすることが、得られる架橋体の強度、すなわち塗布膜の強度の観点から好ましい。

なお、カーボンナノチューブへの官能基の導入方法については、後述の「塗布膜の形成方法」の項において説明する。

【0038】

(架橋剤)

本発明の塗料において必須成分である架橋剤は、カーボンナノチューブの有する前記官能基と架橋反応を起こすものであればいずれも用いることができる。換言すれば、前記官能基の種類によって、選択し得る架橋剤の種類は、ある程度限定されてくる。また、これらの組み合わせにより、その架橋反応による硬化条件（加熱、紫外線照射、可視光照射、自然硬化等）も、自ずと定まってくる。下記表 1 に、カーボンナノチューブの有する官能基と、それに対応する架橋反応可能な架橋剤との組み合わせを、その硬化条件とともに列挙する。

【0039】

【表 1】

カーボンナノチューブが有する官能基	架橋剤	硬化条件
-COOR	ポリオール	加熱硬化
-COX	ポリオール	加熱硬化
-COOH	ポリアミン	加熱硬化
-COX	ポリアミン	加熱硬化
-OH	ポリカルボン酸エステル	加熱硬化
-OH	ポリカルボン酸ハライド	加熱硬化
-NH ₂	ポリカルボン酸	加熱硬化
-NH ₂	ポリカルボン酸ハライド	加熱硬化
-COOH	ポリカルボジイミド	加熱硬化
-OH	ポリカルボジイミド	加熱硬化
-NH ₂	ポリカルボジイミド	加熱硬化
-NCO	ポリオール	加熱硬化
-OH	ポリイソシアナート	加熱硬化

※ R は置換または未置換の炭化水素基

※ X はハロゲン

【0040】

これらの組み合わせの中でも、官能基側の反応性が良好な -COOR（R は、置換または未置換の炭化水素基）と、容易に強固な架橋体を形成するポリオール

との組み合わせが好適なものとして挙げられる。なお、本発明で言う「ポリオール」とは、OH基を2以上有する有機化合物の総称であり、これらの中でも炭素数2～10（より好ましくは2～5）、OH基数2～22（より好ましくは2～5）のものが、架橋性や過剰分投入した時の溶剤適性、生分解性による反応後の廃液の処理性（環境適性）、ポリオール合成の収率の観点から好ましい。具体的には、特にグリセリンやエチレングリコールが好ましく、これらの内の一方もしくは双方を架橋剤として用いることが好ましい。

【0041】

塗料における架橋剤の含有量としては、架橋剤の種類・量は勿論、カーボンナノチューブの長さ・太さ、単層か多層か、有する官能基の種類・量、溶剤やその他添加剤の有無・種類・量、等により一概には言えない。特に、グリセリンやエチレングリコールなどは、それ自身粘度があまり高くなく、溶剤の特性を兼ねさせることが可能であるため、過剰に添加することも可能である。

【0042】

（その他の添加剤）

本発明の塗料においては、溶剤、粘度調整剤、分散剤、架橋促進剤等の各種添加剤が含まれていてもよい。

溶剤は、前記架橋剤のみでは塗布適性が十分で無い場合に添加する。使用可能な溶剤としては、特に制限は無く、用いる架橋剤の種類に応じて選択すればよい。具体的には、メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-プロパノール、ブタノール、メチルエチルケトン、トルエン、ベンゼン、アセトン、クロロホルム、塩化メチレン、アセトニトリル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン（THF）等の有機溶剤や水、酸水溶液、アルカリ水溶液等が挙げられる。かかる溶剤の添加量としては、塗布適性を考慮して適宜設定すればよいが、特に制限は無い。

【0043】

粘度調整剤も、前記架橋剤のみでは塗布適性が十分で無い場合に添加する。使用可能な溶剤としては、特に制限は無く、用いる架橋剤の種類に応じて選択すればよい。具体的には、メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-プロパ

ノール、ブタノール、メチルエチルケトン、トルエン、ベンゼン、アセトン、クロロホルム、塩化メチレン、アセトニトリル、ジエチルエーテル、THF等が挙げられる。

【0044】

これら粘度調整剤の中には、その添加量によっては溶剤としての機能を有するものがあるが、両者を明確に区別することに意義は無い。かかる粘度調整剤の添加量としては、塗布適性を考慮して適宜設定すればよいが、特に制限は無い。

【0045】

分散剤は、塗料液中でのカーボンナノチューブないし架橋剤の分散安定性を保持するために添加するものであり、従来公知の各種界面活性剤、水溶性有機溶剤、水、酸水溶液やアルカリ水溶液等が使用できる。ただし、本発明の塗料の成分は、それ自体分散安定性が高いため、分散剤は必ずしも必要ではない。また、形成後の塗布膜の用途によっては、塗布膜に分散剤等の不純物が含まれないことが望まれる場合もあり、その場合にも分散剤は、添加しないか、極力少ない量のみしか添加しない。

【0046】

(剤型)

本発明の塗料は、塗布適性から、勿論液体状であるが、前記官能基および前記架橋剤の組み合わせによっては、両者を混合しておくとも架橋反応が進んでしまい、硬化して塗布に供し得ない状態となってしまうものもある。その場合には、2液（あるいは、一方が粉体等の固形物）に分離しておき、塗布前に混合することが望まれる。本発明においては、このような2液型（一方が粉体等の固形物である「2剤型」を含む。以下同様。）等、液分離型のものも「塗料」の概念の中を含めるものとする。したがって、構成成分が複数の液に分離されていても、全体として本発明の塗料の組成を構成するものは、勿論本発明の塗料の範疇に含まれる。

【0047】

1液型の場合には、上記必須構成成分を混合することにより、本発明の塗料を調製することができる。カーボンナノチューブの分散性を高めるために、混合時

に、超音波攪拌機その他公知の攪拌機により強攪拌してもよい。

【0048】

以上のようにして得られた本発明の塗料は、カーボンナノチューブの高い分散安定性と適切な粘度とを有しており、高い塗布適性を有する。特にカーボンナノチューブの含有量が高い場合、一般的なカーボンナノチューブが溶剤不溶性であることから通常極めて分散安定性が低いが、本発明の塗料においては、適切な官能基を有するカーボンナノチューブと架橋剤との組み合わせであり、分散安定性が高い。しかも、基本的に反応に寄与する成分のみから構成されるため、無駄が少なく、不純物が混入する可能性も軽減される。

【0049】

[塗布膜]

以上説明した塗料を、適当な被塗物に対して塗布し、硬化することにより、本発明の塗布膜が得られる。塗布方法や硬化方法は、後述の「塗布膜の形成方法」の項で詳述する。

【0050】

本発明の塗布膜は、カーボンナノチューブがネットワーク化された状態となっている。詳しくは、該塗布膜は、マトリックス状に硬化したものとなり、カーボンナノチューブ同士が架橋部分を介して接続しており、電子やホールの高い伝送特性といったカーボンナノチューブ自身が有する特徴を存分に発揮することができる。すなわち、本発明の塗料により得られる本発明の塗布膜は、カーボンナノチューブ相互が緊密に接続しており、しかも他の結着剤等を含まないことから、実質的にカーボンナノチューブのみからなるため、カーボンナノチューブが有する本来の特性を最大限に生かすことができる。

【0051】

具体的な用途としては、例えば、高周波吸収膜、電波吸収体、導電膜等の電子素子ないし電子材料として、あるいは電子素子ないし電子材料の一部として、有用である。また、樹脂の充填剤とすることで、FRP（繊維強化プラスチック）に比して格段に高強度の構造材料とすることもできる。さらに、前記塗料中の前記架橋剤に各種機能を有する分子構造を予め含ませおき、それにより架橋させ

ることで、塗布膜にその機能を発現させることも可能である。

【0052】

本発明の塗布膜の厚みとしては、用途に応じて、極薄いものから厚めのものまで、幅広く選択することができる。例えば使用する塗布液中のカーボンナノチューブの含有量を下げ（単純には、薄めることにより粘度を下げ）、これを薄膜状に塗布すれば極薄い塗布膜となり、同様にカーボンナノチューブの含有量を上げれば厚めの塗布膜となる。さらに、塗布を繰返せば、より一層厚膜の塗布膜を得ることもできる。極薄い塗布膜としては、10 nm程度の厚みから十分に可能であり、重ね塗りにより上限無く厚い塗布膜を形成することが可能である。一回の塗布で可能な厚膜としては、5 μ m程度である。

【0053】

[塗布膜の形成方法]

本発明の塗布膜の形成方法は、官能基を有するカーボンナノチューブに、前記官能基と架橋反応を起こす架橋剤を混合し、塗料を調製する混合工程と、得られた塗料を被塗物に塗布する塗布工程と、塗布後の塗料を硬化する硬化工程と、を含み、前記混合工程に先立ち、カーボンナノチューブに官能基を導入する付加工程を含んでもよい。

【0054】

官能基を有するカーボンナノチューブを出発原料とすれば、混合工程から操作を行えばよいし、通常のカーボンナノチューブそのものを出発原料とすれば、付加工程から操作を行えばよい。また、混合工程までの操作で、既述の本発明の塗料のうち、1液型のものが調製される。

以下、付加工程から順に、本発明の塗布膜の形成方法について説明する。

【0055】

(付加工程)

本発明において、付加工程は、カーボンナノチューブに所望の官能基を導入する工程である。官能基の種類によって導入方法が異なり、一概には言えない。直接的に所望の官能基を付加させてもよいが、一旦、付加が容易な官能基を導入した上で、その官能基ないしその一部を置換したり、その官能基に他の官能基を付

加させたり等の操作を行い、目的の官能基としても構わない。

また、カーボンナノチューブにメカノケミカルな力を与えて、カーボンナノチューブ表面のグラフェンシートをごく一部破壊ないし変性させて、そこに各種官能基を導入する方法もある。

【0056】

付加工程の操作としては、特に制限は無く、公知のあらゆる方法を用いて構わない。その他、特許文献4に各種方法が記載されており、目的に応じて、本発明においても利用することができる。

前記官能基の中でも、特に好適な -COOR （Rは、置換または未置換の炭化水素基）を導入する方法について説明する。カーボンナノチューブに -COOR （Rは、置換または未置換の炭化水素基）を導入するには、一旦、カーボンナノチューブにカルボキシル基を付加し（①）、さらにこれをエステル化（②）すればよい。

【0057】

①カルボキシル基の付加

カーボンナノチューブにカルボキシル基を導入するには、酸化作用を有する酸とともに還流すればよい。この操作は比較的容易であり、しかも反応性に富むカルボキシル基を付加することができるため、好ましい。当該操作について、簡単に説明する。

【0058】

酸化作用を有する酸としては、濃硝酸、過酸化水素水、硫酸と硝酸の混合液、王水等が挙げられる。特に濃硝酸を用いる場合には、その濃度としては、5質量%以上が好ましく、60質量%以上がより好ましい。

【0059】

還流は、常法にて行えばよいが、その温度としては、使用する酸の沸点付近が好ましい。例えば、濃硝酸では $120\sim 130^{\circ}\text{C}$ の範囲が好ましい。また、還流の時間としては、30分～20時間の範囲が好ましく、1時間～8時間の範囲がより好ましい。

【0060】

還流の後の反応液には、カルボキシル基が付加したカーボンナノチューブ（カーボンナノチューブカルボン酸）が生成しており、室温まで冷却し、必要に応じて分離操作ないし洗浄を行うことで、目的のカーボンナノチューブカルボン酸が得られる。

【0061】

②エステル化

得られたカーボンナノチューブカルボン酸に、アルコールを添加し脱水してエステル化することで、目的の官能基-COOR（Rは、置換または未置換の炭化水素基）を導入することができる。

前記エステル化に用いるアルコールは、上記官能基の式中におけるRに応じて決まる。すなわち、RがCH₃であればメタノールであるし、RがC₂H₅であればエタノールである。

一般にエステル化には触媒が用いられるが、本発明においても従来公知の触媒、例えば、硫酸、塩酸、トルエンスルホン酸等を用いることができる。本発明では、副反応を起こさないという観点から触媒として硫酸を用いることが好ましい。

【0062】

前記エステル化は、カーボンナノチューブカルボン酸に、アルコールと触媒とを添加し、適当な温度で適当な時間還流すればよい。このときの温度条件および時間条件は、触媒の種類、アルコールの種類等により異なり一概には言えないが、還流温度としては、使用するアルコールの沸点付近が好ましい。例えば、メタノールでは60～70℃の範囲が好ましい。また、還流の時間としては、1～20時間の範囲が好ましく、4～6時間の範囲がより好ましい。

【0063】

エステル化の後の反応液から反応物を分離し、必要に応じて洗浄することで、官能基-COOR（Rは、置換または未置換の炭化水素基）が付加したカーボンナノチューブを得ることができる。

【0064】

（混合工程）

本発明において、混合工程は、官能基を有するカーボンナノチューブに、前記官能基と架橋反応を起こす架橋剤を混合し、塗料を調製する工程である。ここで言う塗料とは、前記本発明の塗料で言うところの1液型の塗料か、あるいは分離型の塗料を混合した塗布直前の塗料の、いずれかを指す。

【0065】

混合工程においては、官能基を有するカーボンナノチューブおよび架橋剤のほか、既述の[塗料]の項で説明したその他の成分も混合する。そして、好ましくは、塗布適性を考慮して溶剤や粘度調整剤の添加量を調整することで、塗布直前の塗料を調製する。

【0066】

混合に際しては、単にスパチュラで攪拌したり、攪拌羽式の攪拌機、マグネチックスターラーあるいは攪拌ポンプで攪拌するのみでも構わないが、より均一にカーボンナノチューブを分散させて、保存安定性を高めたり、カーボンナノチューブの架橋による網目構造を全体にくまなく張り巡らせるには、超音波分散機やホモジナイザーなどで強力に分散させても構わない。ただし、ホモジナイザーなどのように、攪拌のせん断力の強い攪拌装置を用いる場合、含まれるカーボンナノチューブを切断してしまったり、傷付けてしまったりする虞があるので、極短い時間行えばよい。

【0067】

(塗布工程)

本発明において、塗布工程は、混合工程までの操作で得られた塗布直前の塗料を被塗物に塗布する工程である。当該塗布方法に制限はなく、単に液滴を垂らしたり、それをスキージで塗り広げる方法から、一般的な塗布方法まで、幅広くいずれの方法も採用することができる。一般的な塗布方法としては、スピコート法、ワイヤーバーコート法、キャストコート法、ロールコート法、刷毛塗り法、浸漬塗布法、スプレー塗布法、カーテンコート法等が挙げられる。

【0068】

(硬化工程)

本発明において、硬化工程は、上記塗布工程で塗布された後の塗料を硬化する

工程である。硬化工程における操作は、前記官能基と前記架橋剤との組み合わせに応じて、自ずと決まってくる。例えば、前掲の表1に示す通りである。熱硬化性の組み合わせであれば、各種ヒータ等により加熱すればよいし、紫外線硬化性の組み合わせであれば、紫外線ランプで照射したり、日光下に放置しておけばよい。勿論、自然硬化性の組み合わせであれば、そのまま放置しておけば十分であり、この「放置」も本発明における硬化工程で行われ得るひとつの操作と解される。

【0069】

官能基-COOR (Rは、置換または未置換の炭化水素基) が付加したカーボンナノチューブと、ポリオール (中でもグリセリンおよび/またはエチレングリコール) との組み合わせの場合には、加熱による硬化 (エステル交換反応によるポリエステル化) が行われる。加熱により、エステル化したカーボンナノチューブカルボン酸の-COORと、ポリオールのR'-OH (R'は、置換または未置換の炭化水素基) とがエステル交換反応する。そして、かかる反応が複数多元的に進行し、カーボンナノチューブが架橋していき、最終的にカーボンナノチューブが相互に接続してネットワーク状となった塗布膜が形成する。

【0070】

上記の組み合わせの場合に好ましい条件について例示すると、加熱温度としては、具体的には50～500℃の範囲が好ましく、150～200℃の範囲がより好ましい。また、この組み合わせにおける加熱時間としては、具体的には1分～10時間の範囲が好ましく、1～2時間の範囲がより好ましい。

【0071】

【実施例】

以下、本発明を実施例を挙げてより具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

[実施例1・・・グリセリンを使って架橋させた多層カーボンナノチューブ塗料、塗布膜の合成]

(付加工程)

①カルボキシル基の付加・・・カーボンナノチューブカルボン酸の合成

多層カーボンナノチューブ粉末（純度 90%、平均直径 30 nm、平均長さ 3 μ m；サイエンスラボラトリー製）30 mg を濃硝酸（60 質量%水溶液、関東化学製）20 ml に加え、120℃の条件で還流を 20 時間行い、カーボンナノチューブカルボン酸を合成した。以上の反応スキームを図 1 に示す。なお、図 1 中カーボンナノチューブ CNT の部分は、2 本の平行線で表している（反応スキームに関する他の図に関しても同様）。

【0072】

溶液の温度を室温に戻したのち、5000 rpm の条件で 15 分間の遠心分離を行い、上澄み液と沈殿物とを分離した。回収した沈殿物を純水 10 ml に分散させて、再び 5000 rpm の条件で 15 分間の遠心分離を行い、上澄み液と沈殿物とを分離した（以上で、洗浄操作 1 回）。この洗浄操作をさらに 5 回繰り返し、最後に沈殿物を回収した。

【0073】

回収された沈殿物の赤外吸収スペクトルを測定した結果を図 2 に示す。また、用いた多層カーボンナノチューブ原料自体の赤外吸収スペクトルを図 3 に示す。両スペクトルを比較すればわかるように、多層カーボンナノチューブ原料自体においては観測されていない、カルボン酸に特徴的な 1735 cm^{-1} （図 2 における矢視部分）の吸収が、沈殿物の方には観測された。このことから、硝酸との反応によって、カーボンナノチューブにカルボキシル基が導入されたことがわかった。すなわち、沈殿物がカーボンナノチューブカルボン酸であることが確認された。

【0074】

また、回収された沈殿物を中性の純水に添加してみると、分散性が良好であることが確認された。この結果は、親水性のカルボキシル基がカーボンナノチューブに導入されたという、赤外吸収スペクトルの結果を支持する。

【0075】

②エステル化

上記工程で調製されたカーボンナノチューブカルボン酸 30 mg を、メタノール（和光純薬製）25 ml に加えた後、濃硫酸（98 質量%、和光純薬製）5 ml

1を加えて、65℃の条件で還流を4時間行い、メチルエステル化した。以上の反応スキームを図4に示す。

【0076】

溶液の温度を室温に戻したのち、ろ過して沈殿物を分離した。沈殿物は、水洗した後回収した。回収された沈殿物の赤外吸収スペクトルを測定した結果を図5に示す。図5のスペクトルを見ればわかるように、エステルに特徴的な 1735 cm^{-1} （図5における矢視部分）および $1000\sim1300\text{ cm}^{-1}$ の領域（図5におけるコの字で括った領域）における吸収が観測されたことから、カーボンナノチューブカルボン酸がエステル化されたことが確認された。

【0077】

（混合工程）

上記工程で得られたメチルエステル化したカーボンナノチューブカルボン酸 10 mg を、グリセリン（関東化学製） 5 ml に加え、超音波分散機を用いて混合した。さらに、これを粘度調整剤としてのメタノール 10 ml に加え、実施例1の塗料を調製した。

【0078】

（塗布工程）

以上のようにして得られた塗料を、パスツールピペットで SiO_2/Si 基板上に 0.1 ml 程度滴下して塗布した。

【0079】

（硬化工程）

以上のようにして本実施例の塗料が塗布された基板を 200°C で2時間加熱して、エステル交換反応による重合を行い、塗布膜を形成した。反応スキームを図6に示す。得られた本実施例の塗布膜（反応物）は、10倍～20倍程度の光学顕微鏡による観察では、極めて均質な膜状であることが確認された。このことから、架橋構造を含む本実施例の塗料ないし塗布膜が、極めて成膜性に優れていることがわかる。

【0080】

得られた塗布膜の赤外吸収スペクトルを測定した結果を図7に示す。図7のス

ペクトルを見ればわかるように、エステルに特徴的な 1735 cm^{-1} (図7における矢視部分) および $1000\sim1300\text{ cm}^{-1}$ の領域 (図7におけるコの字で括った領域) における吸収が観測された。

【0081】

図8に、得られた塗布膜の走査電子顕微鏡 (SEM) 写真を示す。図8において、上が5000倍、下が20000倍である。なお、写真の倍率は、写真の引き伸ばしの程度により、多少の誤差が生じている (以下、各種SEM写真において同様)。図8の写真では、勿論カーボンナノチューブ相互の架橋状態までは確認できないが、カーボンナノチューブ相互が極めて近接して密集している様子がわかる。カーボンナノチューブを単に堆積させたり、結着剤により塗り固めたりしたのでは、決して本実施例のような状態にはなり得ない。このことから、極めて緻密なカーボンナノチューブのネットワーク状の塗布膜が形成されていることがわかる。

【0082】

[実施例2・・・グリセリンを使って架橋させた単層カーボンナノチューブ塗料、塗布膜の合成]

①単層カーボンナノチューブの精製

単層カーボンナノチューブ粉末 (純度40%、Aldrich製) を予めふるい (孔径 $125\text{ }\mu\text{m}$) にかけて、粗大化した凝集体を取り除いたもの (平均直径 1.5 nm 、平均長さ $2\text{ }\mu\text{m}$) 30 mg を、マッフル炉を用いて 450°C で15分間加熱し、カーボンナノチューブ以外の炭素物質を除いた。残った粉末 15 mg を5規定塩酸水溶液 {濃塩酸 (35%水溶液、関東化学製) を純水で2倍に希釈したもの} 10 ml に4時間沈めておくことにより、触媒金属を溶解させた。

【0083】

この溶液をろ過して沈殿物を回収した。回収した沈殿物に対して、上記の加熱・塩酸に沈めるという工程をさらに3回繰り返して精製を行った。その際、加熱の条件は 450°C で20分間、 450°C で30分間、 550°C で60分間と段階的に強めていった。

【0084】

図9に最終的に得られた沈殿物のSEM写真(倍率30000倍)を示す。また比較のため、図10には、原料として用いたカーボンナノチューブのSEM写真(倍率30000倍)を示す。精製後のカーボンナノチューブは、精製前(原料)と比べ、純度が大幅に向上していることがわかる(具体的には、純度90%以上と推定される。)。なお、最終的に得られた、精製されたカーボンナノチューブは、原料の5%程度の質量(1~2mg)であった。

以上の操作を複数回繰返すことで、高純度の単層カーボンナノチューブ粉末15mg以上を精製した。

【0085】

②カルボキシル基の付加・・・カーボンナノチューブカルボン酸の合成

上記操作により精製された単層カーボンナノチューブ粉末(純度90%、平均直径1.5nm、平均長さ2 μ m)15mgを、濃硝酸(60質量%水溶液、関東化学製)20mlに加え、120℃の条件で還流を1.5時間行い、カーボンナノチューブカルボン酸を合成した。

【0086】

溶液の温度を室温に戻したのち、5000rpmの条件で15分間の遠心分離を行い、上澄み液と沈殿物とを分離した。回収した沈殿物を純水10mlに分散させて、再び5000rpmの条件で15分間の遠心分離を行い、上澄み液と沈殿物とを分離した(以上で、洗浄操作1回)。この洗浄操作をさらに5回繰返し、最後に沈殿物を回収した。

【0087】

回収された沈殿物の赤外吸収スペクトルを測定した結果を図11に示す。図11のスペクトルを見ればわかるように、カルボン酸に特徴的な1735 cm^{-1} (図11における矢視部分)の吸収が観測されたことから、カーボンナノチューブにカルボキシル基が導入された、カーボンナノチューブカルボン酸であることが確認された。

【0088】

また、回収された沈殿物を中性の純水に添加してみると、分散性が良好であることが確認された。この結果は、親水性のカルボキシル基がカーボンナノチューブ

ブに導入されたという、赤外吸収スペクトルの結果を支持する。

【0089】

③エステル化

上記工程で調製されたカーボンナノチューブカルボン酸 15 mg を、メタノール（和光純薬製）25 ml に加えた後、濃硫酸（98 質量%、和光純薬製）5 ml を加えて、65℃の条件で還流を4時間行い、メチルエステル化した。

【0090】

溶液の温度を室温に戻したのち、ろ過して沈殿物を分離した。沈殿物は、水洗した後回収した。回収された沈殿物の赤外吸収スペクトルを測定した結果を図12に示す。図12のスペクトルを見ればわかるように、エステルに特徴的な 1735 cm^{-1} （図12における矢視部分）および $1000\sim1300\text{ cm}^{-1}$ の領域（図12におけるコの字で括った領域）における吸収が観測されたことから、カーボンナノチューブカルボン酸がエステル化されたことを確認された。

【0091】

（混合工程）

上記工程で得られたメチルエステル化したカーボンナノチューブカルボン酸 10 mg を、グリセリン（関東化学製）5 ml に加え、超音波分散機を用いて混合した。さらに、これを粘度調整剤としてのメタノール 10 ml に加え、実施例2の塗料を調製した。

【0092】

（塗布工程）

以上のようにして得られた塗料を、パスツールピペットで、実施例1と同様の基板上に0.1 ml 程度滴下して塗布した。

【0093】

（硬化工程）

以上のようにして本実施例の塗料が塗布された基板を200℃で2時間加熱して、エステル交換反応による重合を行い、塗布膜を形成した。

【0094】

[実施例3・・・エチレングリコールを使って架橋させた多層カーボンナノチュ

ーブ塗料、塗布膜の合成]

(付加工程)

①カルボキシル基の付加・・・カーボンナノチューブカルボン酸の合成

多層カーボンナノチューブ粉末（純度90%、平均直径30nm、平均長さ3μm；サイエンスラボラトリー製）30mgを濃硝酸（60質量%水溶液、関東化学製）20mlに加え、120℃の条件で還流を20時間行い、カーボンナノチューブカルボン酸を合成した。

【0095】

溶液の温度を室温に戻したのち、5000rpmの条件で15分間の遠心分離を行い、上澄み液と沈殿物とを分離した。回収した沈殿物を純水10mlに分散させて、再び5000rpmの条件で15分間の遠心分離を行い、上澄み液と沈殿物とを分離した（以上で、洗浄操作1回）。この洗浄操作をさらに5回繰り返し、最後に沈殿物を回収した。

【0096】

回収された沈殿物を中性の純水に添加してみると、実施例1のカーボンナノチューブカルボン酸と同様、分散性が良好であることが確認された。この結果から、カーボンナノチューブにカルボキシル基が導入された、カーボンナノチューブカルボン酸が調製されたものと判断できる。

【0097】

②エステル化

上記工程で調製されたカーボンナノチューブカルボン酸15mgを、メタノール（和光純薬製）20mlに加えた後、濃硫酸（98質量%、和光純薬製）1mlを加えて、65℃の条件で還流を4時間行い、メチルエステル化した。

【0098】

溶液の温度を室温に戻したのち、5000rpmの条件で15分間の遠心分離を行い、上澄み液と沈殿物とを分離した。回収した沈殿物をメタノール10mlに分散させて、再び5000rpmの条件で10分間の遠心分離を行い、上澄み液と沈殿物とを分離した（以上で、洗浄操作1回）。この操作をさらに5回繰り返して沈殿物を洗浄し、最後に沈殿物を回収した。

【0099】

(混合工程)

上記工程で得られたメチルエステル化したカーボンナノチューブカルボン酸 15 mg とエチレングリコール (和光純薬製) 2 ml とを混合し、さらに粘度調整剤としてのメタノール 10 ml に加え、実施例 3 の塗料を調製した。

【0100】

(塗布工程)

以上のようにして得られた塗料を、パスツールピペットで、実施例 1 と同様の基板上に 0.1 ml 程度滴下して塗布した。

【0101】

(硬化工程)

以上のようにして本実施例の塗料が塗布された基板を 150℃ で 1 時間加熱し、エステル交換反応による重合を行い、塗布膜を形成した。この硬化工程の反応スキームを図 13 に示す。

【0102】

得られた塗布膜の赤外吸収スペクトルを測定した結果を図 14 に示す。図 14 のスペクトルを見ればわかるように、エステルに特徴的な 1735 cm^{-1} (図 14 における矢視部分) および $1000\sim1300\text{ cm}^{-1}$ の領域 (図 14 におけるコの字で括った領域) における吸収が観測された。

【0103】

図 15 に、得られた塗布膜の SEM 写真 (倍率 15000 倍) を示す。図 15 の写真では、勿論カーボンナノチューブ相互の架橋状態までは確認できないが、カーボンナノチューブ相互が極めて近接して密集している様子がわかる。このことから、極めて緻密なカーボンナノチューブのネットワーク状の塗布膜が形成されていることがわかる。

【0104】

[比較例 1・・・カーボンナノチューブ／ポリマーコンポジットの作製]

表面が反応しやすい状態となるように、予め多層カーボンナノチューブ (純度 90%、平均直径 30 nm、平均長さ 3 μm ; サイエンスラボラトリー製) にメ

カノケミカルな力（ボールミル）を加えておいた。このカーボンナノチューブ 0.02 g を濃硝酸（60 質量%水溶液、関東化学製）14 g に添加し、4 時間程度、120℃のオイルバス中で還流した。

【0105】

その後、上澄みが中性になるまで遠心分離とデカンテーションを繰り返し、中性になったところで、その分散液を乾固した。さらにこれをピリジンに分散し、0.05 質量%のカーボンナノチューブ分散液を調製した。このカーボンナノチューブ分散液 1 g と Uワニス A（ポリイミド前駆体の 20 質量% N-メチルピロリドン溶液；宇部興産製）溶液 0.56 g を良く攪拌混合したのち、真空中で脱泡し、パスツールピペットで金電極が準備されているガラスエポキシ基板上に 0.1 ml 程度滴下してキャストコートした。さらにこれを室温で 1 日放置して、成膜した。さらにデシケーター中で 1 日乾燥させた。

以上のようにして、比較例 1 のカーボンナノチューブ／ポリマーコンポジットを得た。

【0106】

（比較例 2・・・架橋させていない多層カーボンナノチューブ）

多層カーボンナノチューブ粉末（純度 90%、平均直径 30 nm、平均長さ 3 μ m；サイエンスラボラトリー製）10 mg を、イソプロピルアルコール 20 g に分散させた。この分散液は、分散性が極めて悪く、塗料としての性状を保持し得ないものであった。

【0107】

得られた分散液を、パスツールピペットで基板（Siウエハー）上に 0.1 ml 程度滴下して展開し、100℃程度で 10 分間加熱することで、比較例 2 の架橋させていない多層カーボンナノチューブの堆積物を得た。得られた堆積物は、10 倍～20 倍程度の光学顕微鏡による観察では、凝集体として島状に分離しており、膜状を呈していないことが確認された。このことから、架橋構造を含まない本比較例の分散液ないし堆積物が、成膜性に劣り、塗料ないし塗布膜として機能し得ないことがわかる。

【0108】

[評価試験]

(直流導電率の測定)

実施例1の塗布膜(MWNT-net (グリセリン))、実施例2の塗布膜(SWNT-net (グリセリン))、および実施例3の塗布膜(MWNT-net (エチレングリコール))の直流電流-電圧特性測定を行った。ただし、試験に供した各塗布膜は、SiO₂/Si基板上に5 μmの厚さで改めて成膜したものである。

【0109】

測定は、SiO₂/Si基板上に成膜された塗布膜に、金電極を蒸着し、ピコアンメータ4140B (ヒューレットパッカード製) を使って2端子法で行った。比較のために、比較例1のカーボンナノチューブ/ポリマーコンポジットについての測定も併せて行った。図16および図17に、直流電流-電圧特性測定結果を示す。また、これらの測定結果から求めた各塗布膜の導電率を下記表2に示す。

【0110】

【表2】

直流導電率の比較

	導電率(Scm ⁻¹)
実施例1	1.3
実施例2	3.7
実施例3	5.5
比較例1	7.6 × 10 ⁻¹⁰ 以下

【0111】

架橋構造を含むカーボンナノチューブからなる、実施例 1～3 の各塗布膜の導電率は、ポリマーに多層カーボンナノチューブを分散させた比較例 1 の塗布膜に比べて、非常に高いことがわかった。一般の材料と比較すると、実施例 1～3 の各塗布膜の導電率は、カーボンペースト (40 S cm^{-1} 程度) よりも遥かに高く、導電性高分子であるポリアニリン (5 S cm^{-1} 程度) と同程度にまで達している。なお、比較例 2 の堆積物は、塗布膜の体を成していなかったため、電流-電圧特性測定に供することができなかった。

【0112】

(反射減衰スペクトルの測定)

一般に電波吸収体において、厚さは薄ければ薄いほど、反射減衰量は、大きければ大きいほど優れた電波吸収体であると言える。ここでは、現実的な要求仕様として、「垂直入射方向の厚さ 0.5 mm での反射減衰量が 6 dB 以上であること」と設定し評価を行った。

【0113】

実施例 1～3 および比較例 1 の各塗布膜、並びに比較例 2 の堆積物について、RF 伝送特性の測定を行った。ただし、試験に供した各塗布膜ないし堆積物は、 0.5 mm ピッチで分割された金電極が準備されているガラスエポキシ基板上に、 $5 \mu\text{m}$ の厚さで改めて成膜したものである。

【0114】

測定は、ネットワークアナライザ 8753ES (アジレントテクノロジー製) を用いて行った。2つのポートを使用して S_{11} 、 S_{21} の2つのパラメータを測定し、反射減衰スペクトルを求めた。このとき、測定周波数は $10 \text{ kHz} \sim 3 \text{ GHz}$ とした。図 18 に、各試料の反射スペクトルの結果を示す。また、反射減衰量が 6 dB 以上である周波数帯域、およびその領域幅を表 3 にまとめる。

【0115】

【表 3】

(単位は全てH z)

	反射減衰量が 6dB 以上である 周波数の帯域幅	反射減衰量が 6 dB 以上 である周波数帯域	
		下限	上限
実施例 1	7.6×10^8	6.2×10^8	1.4×10^9
実施例 2	4.3×10^8	8.7×10^8	1.3×10^9
実施例 3	2.3×10^8	1.3×10^9	1.5×10^9
比較例 1	0	—	—
比較例 2	4.5×10^8	8.0×10^8	1.3×10^9

【0116】

架橋構造を含むカーボンナノチューブからなる、実施例 1～3 の各塗布膜は、反射減衰量が 6 dB 以上になる領域を比較的広く有し、特に実施例 1 の塗布膜では、反射減衰量が 6 dB 以上になる領域は 620 MHz～1.4 GHz に及び、その帯域幅は 760 MHz にまで達した。なお、一般的な電波吸収体よりも極めて薄膜での試験であるので、より厚めに形成すれば、本発明の塗布膜では極めて高い反射減衰量が期待できる。また、本発明の塗布膜では、カーボンナノチューブ相互間にまだまだ空隙が見られるため、塗布膜を圧縮すれば、格段に高い反射減衰量を達することも容易である。

【0117】

一方、ポリマーに多層カーボンナノチューブを分散させた比較例 1 の塗布膜の反射減衰は、この測定範囲内で最大い減衰でも 2 dB 程度と低く、6 dB 以上となる帯域は存在しなかった。なお、比較例 2 の塗布膜は、カーボンナノチューブそのものの堆積物であることから、反射減衰量が 6 dB 以上になる領域を比較的広く有しているが、これは実際には膜を形成し得ないものであるため、形状から見て、電波吸収体として機能し得るものではない。

【0118】

【発明の効果】

以上説明したように本発明によれば、実質的にカーボンナノチューブのみで構成され、しかもカーボンナノチューブ同士が確実に接続して、ネットワーク構造となっている塗布膜、および該塗布膜を形成し得る塗料、並びに該塗布膜の形成方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1におけるカーボンナノチューブカルボン酸の合成の反応スキームである。

【図2】 実施例1において合成途中で得られたカーボンナノチューブカルボン酸の赤外吸収スペクトルのチャートである。

【図3】 多層カーボンナノチューブ原料自体の赤外吸収スペクトルのチャートである。

【図4】 実施例1におけるエステル化の反応スキームである。

【図5】 実施例1において合成途中で得られた、メチルエステル化されたカーボンナノチューブカルボン酸の赤外吸収スペクトルのチャートである。

【図6】 実施例1におけるエステル交換反応による重合の反応スキームである。

【図7】 実施例1の塗布膜の赤外吸収スペクトルを測定したチャートである。

【図8】 実施例1の塗布膜の走査電子顕微鏡写真であり、上が5000倍、下が20000倍である。

【図9】 実施例2で精製した単層カーボンナノチューブの走査電子顕微鏡写真（倍率30000倍）である。

【図10】 実施例2で原料として用いた単層カーボンナノチューブの走査電子顕微鏡写真（倍率30000倍）である。

【図11】 実施例2において合成途中で得られたカーボンナノチューブカルボン酸の赤外吸収スペクトルのチャートである。

【図12】 実施例2において合成途中で得られた、メチルエステル化され

たカーボンナノチューブカルボン酸の赤外吸収スペクトルのチャートである。

【図 13】 実施例 2 におけるエステル交換反応による重合の反応スキームである。

【図 14】 実施例 2 の塗布膜の赤外吸収スペクトルを測定したチャートである。

【図 15】 実施例 2 の塗布膜の走査電子顕微鏡写真（倍率 15000 倍）である。

【図 16】 実施例 1～2 および比較例 1 の各塗布膜の直流電流－電圧特性測定結果を示すグラフである。

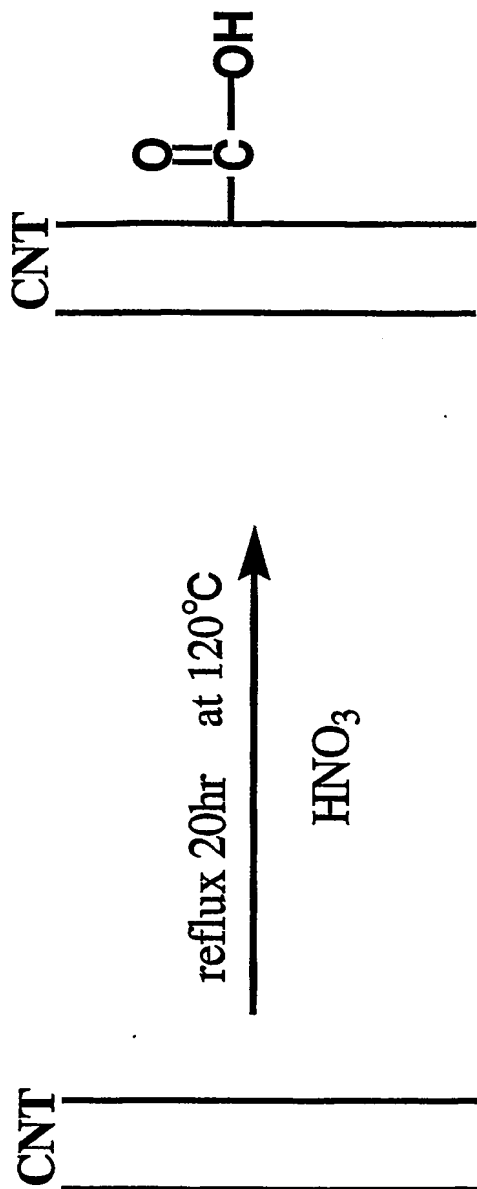
【図 17】 実施例 3 の塗布膜の直流電流－電圧特性測定結果を示すグラフである。

【図 18】 実施例 1～2 および比較例 1 の各試料の反射スペクトルの結果を示すグラフである。

【書類名】

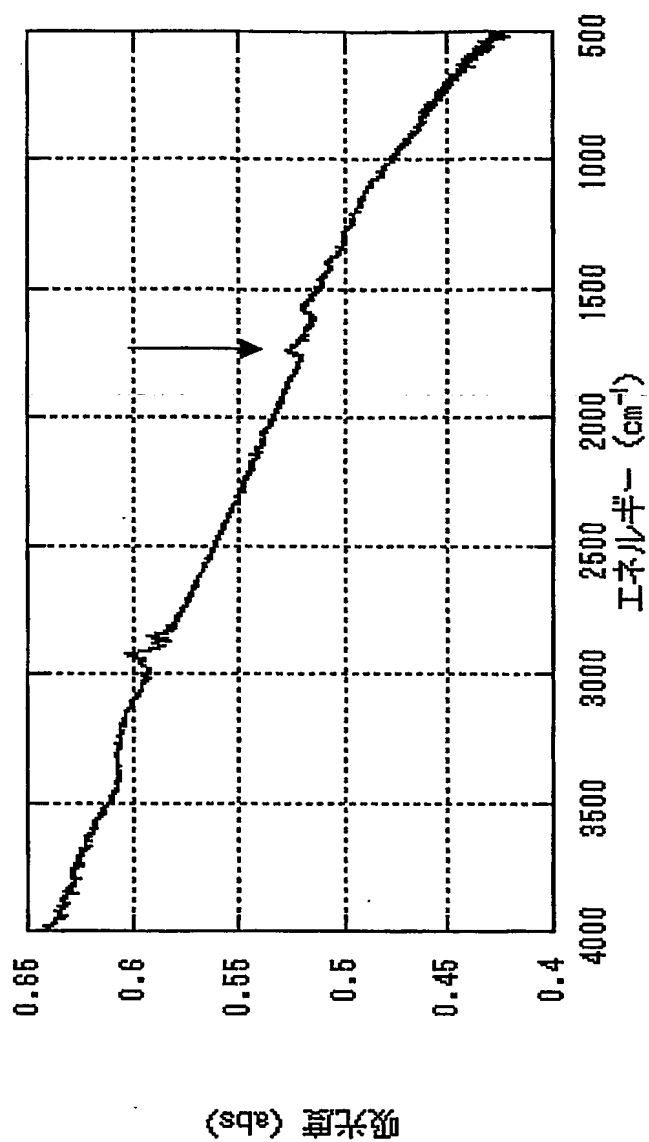
図面

【図 1】



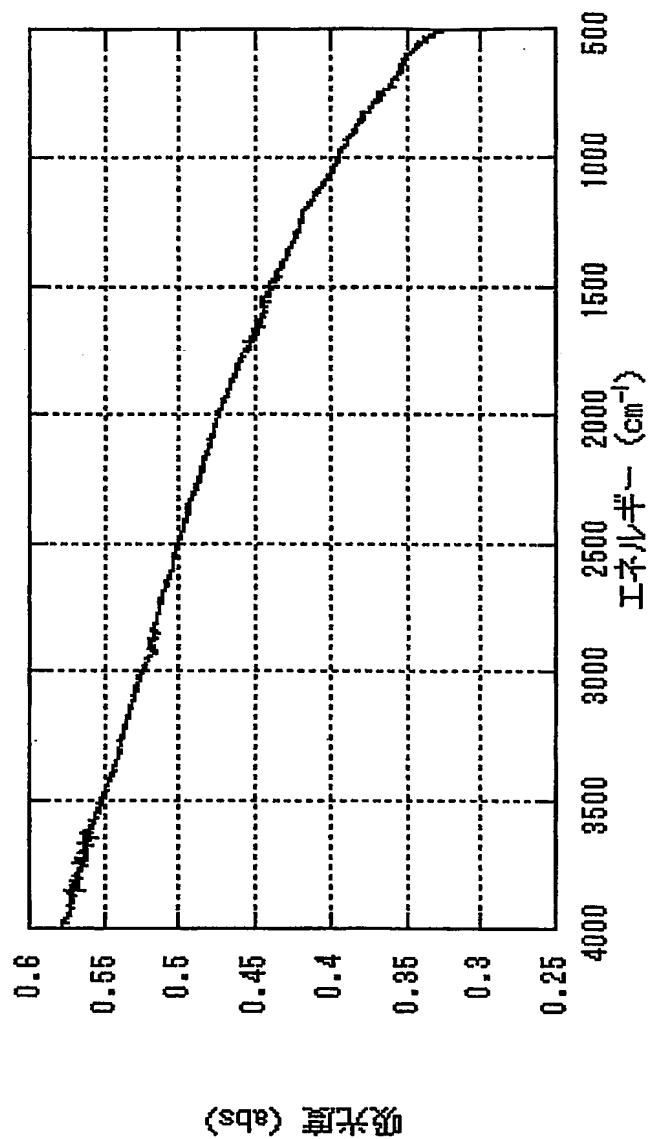
カーボンナノチューブへのカルボキシル基導入反応スキーム

【図 2】



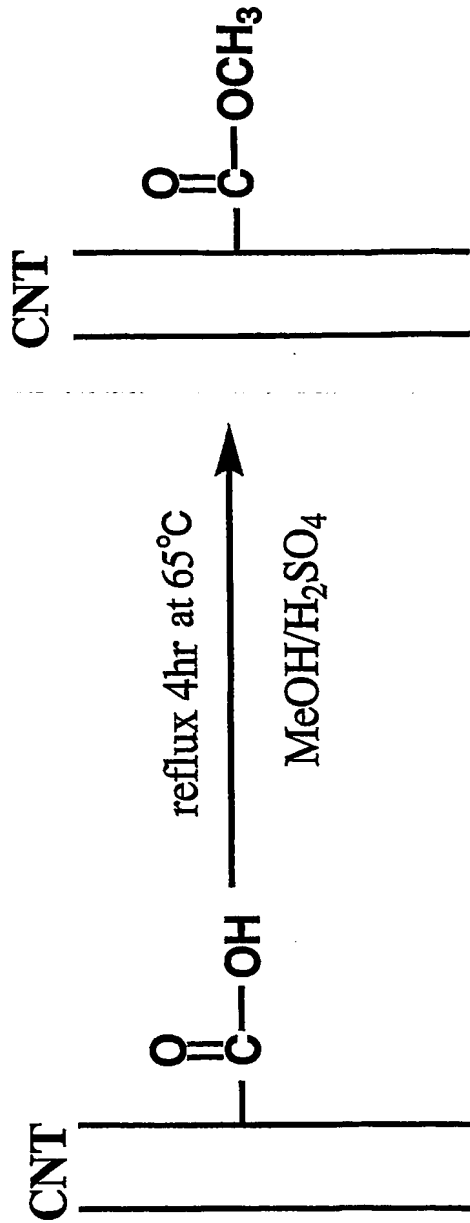
多層カーボンナノチューブカルボン酸の赤外吸収スペクトル

【図 3】



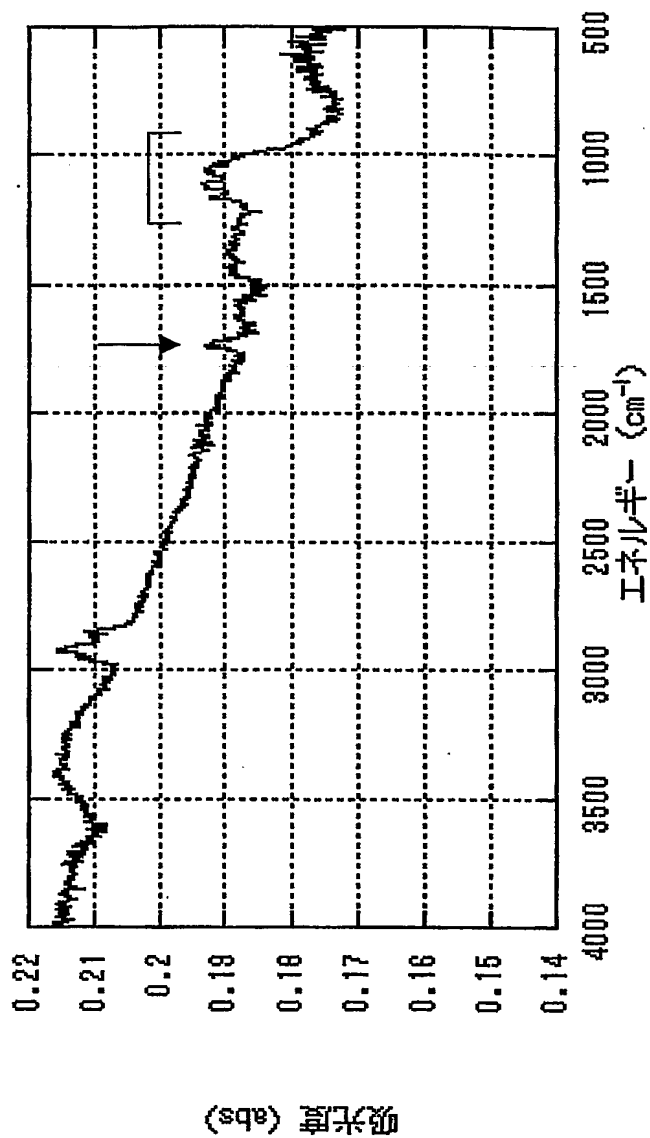
多層カーボンナノチューブ原料の赤外吸収スペクトル

【図 4】



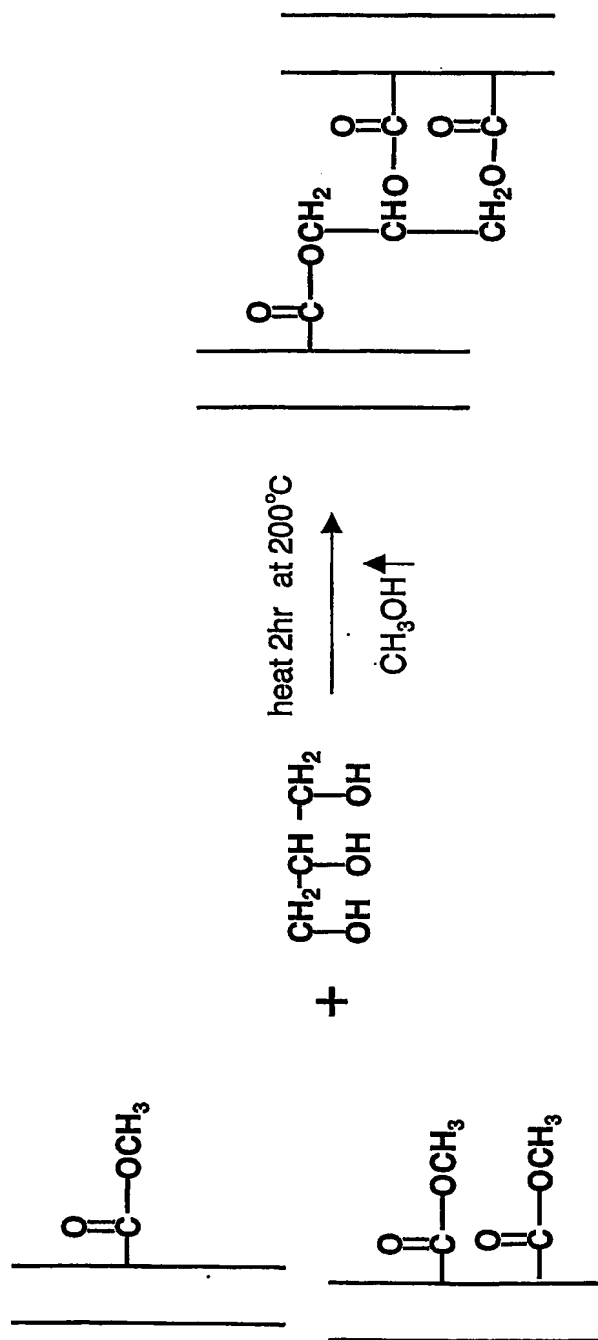
カーボンナノチューブカルボン酸のメチルエステル化反応スキーム

【図 5】



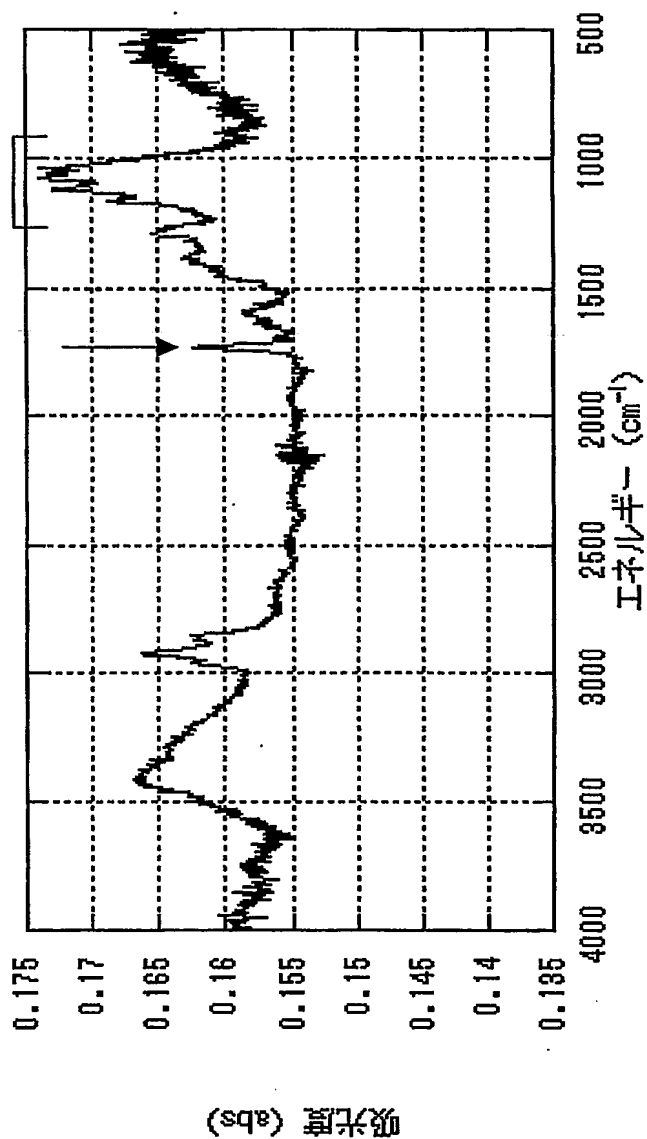
多層カーボンナノチューブカルボン酸メチルエステルの赤外吸収スペクトル

【図 6】



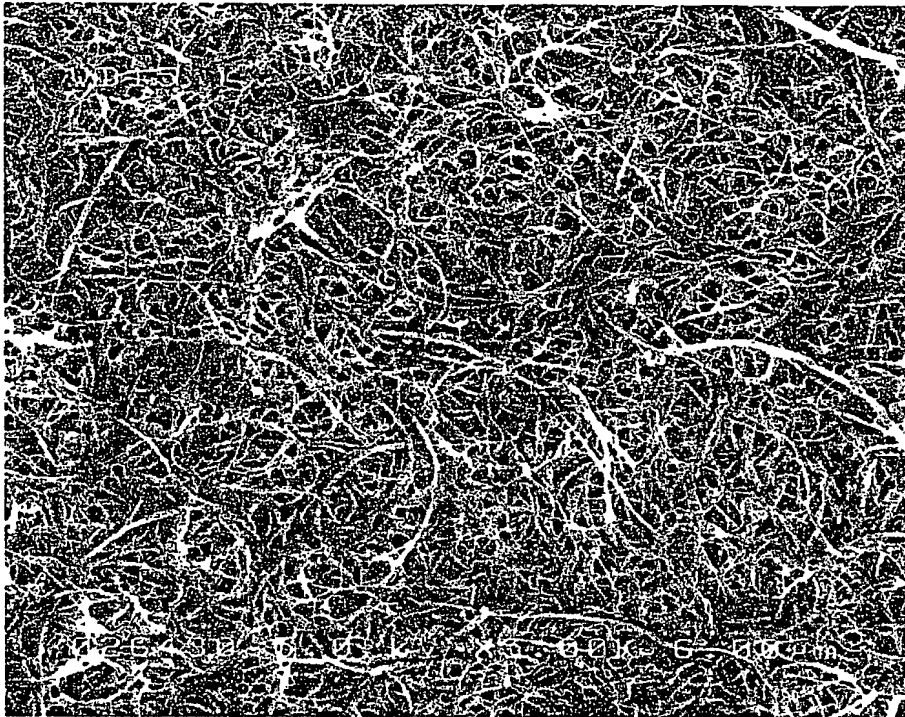
エステル交換によるカーボンナノチューブカルボン酸メチルエステルとグリセリンとの重合反応スキーム

【図 7】



多層カーボンナノチューブカルボン酸とグリセリンとのエステル赤外吸収スペクトル

【図8】

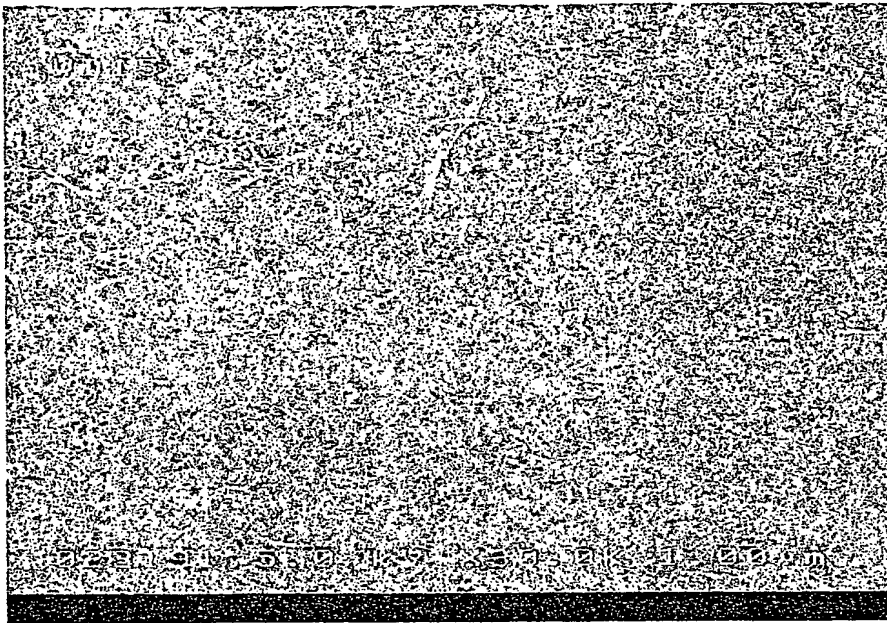


↑: ×5000

↓: ×20000

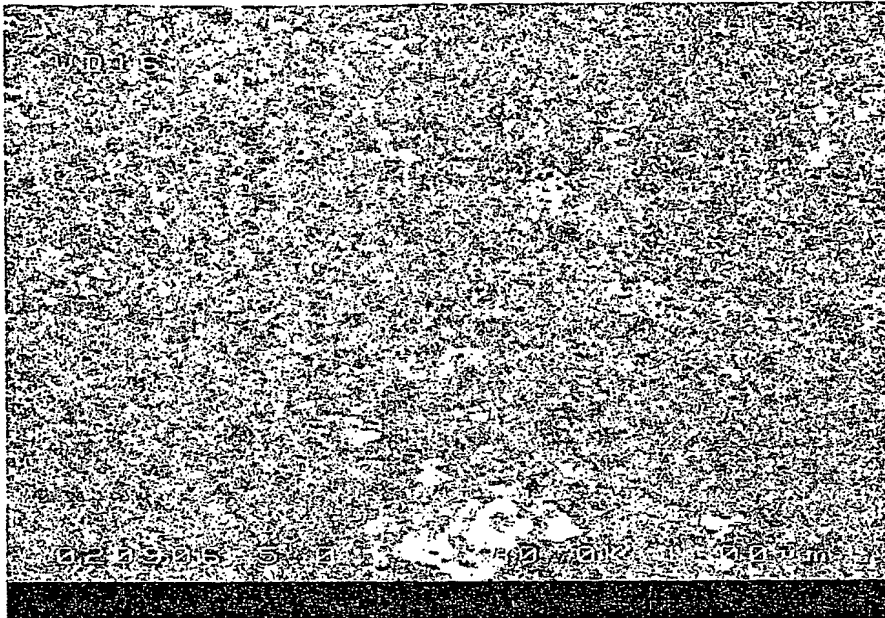


【図 9】



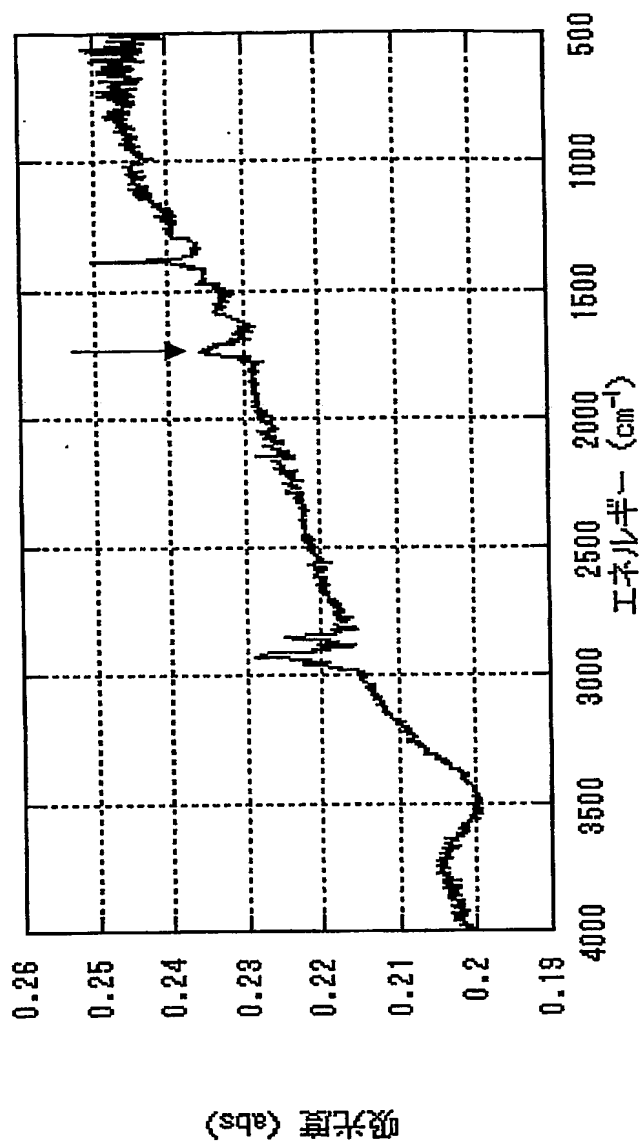
精製した単層カーボンナノチューブの電子顕微鏡写真(30000倍)

【図10】



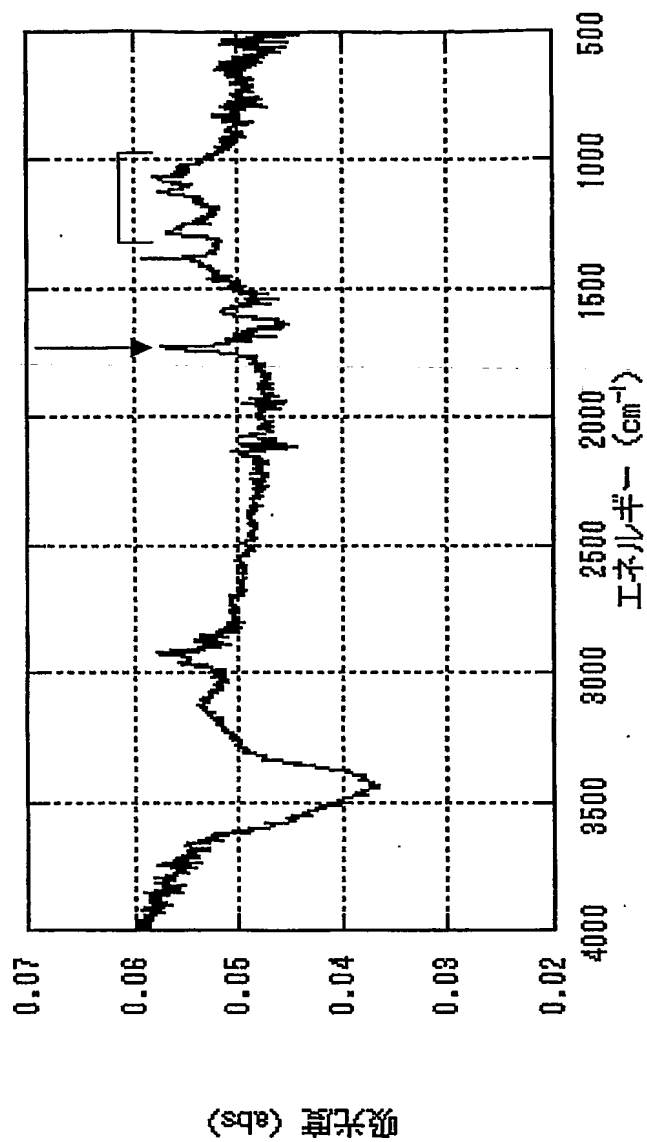
原料の単層カーボンナノチューブの電子顕微鏡写真(30000倍)

【図 11】



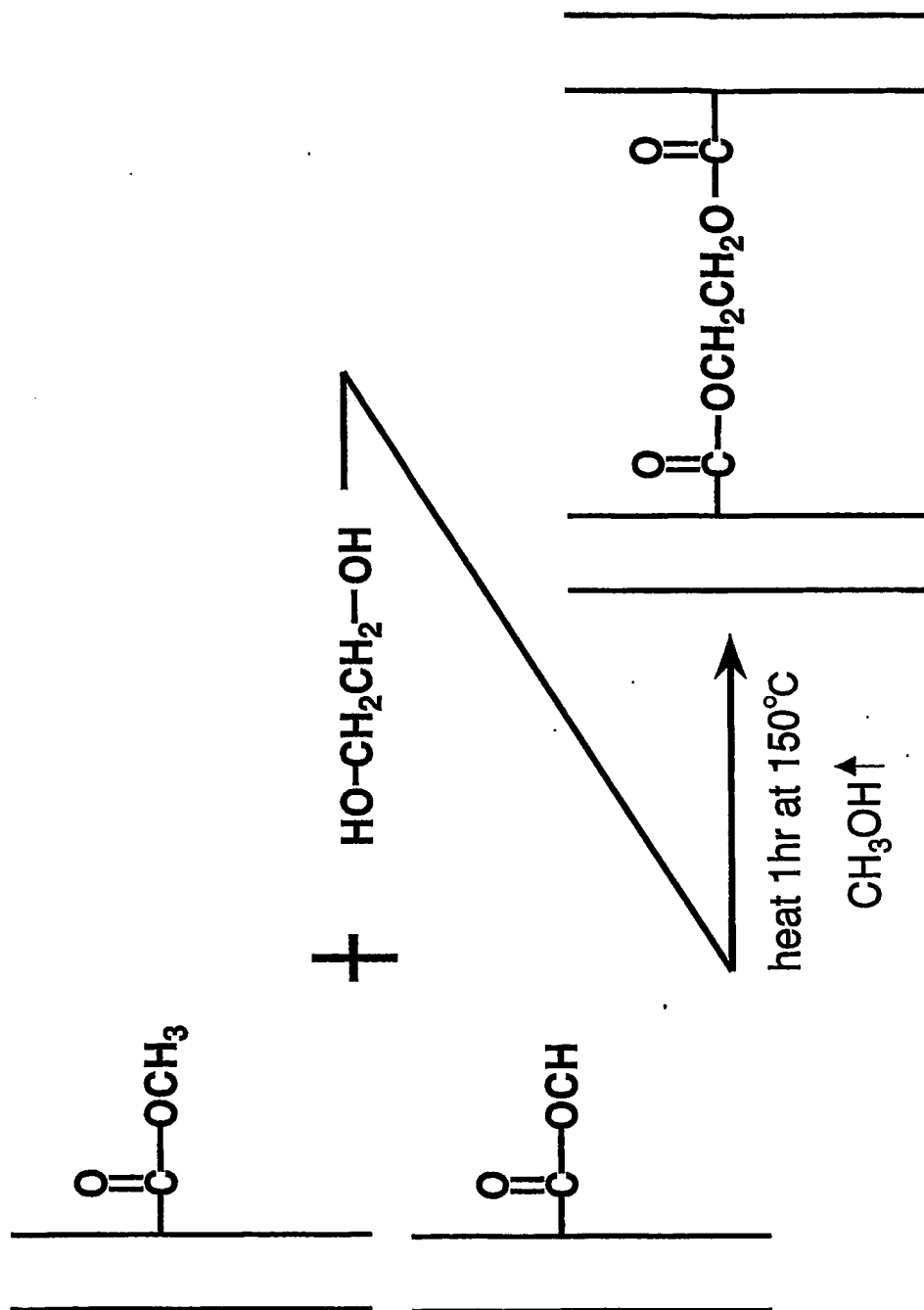
単層カーボンナノチューブカルボン酸の赤外吸収スペクトル

【図 12】



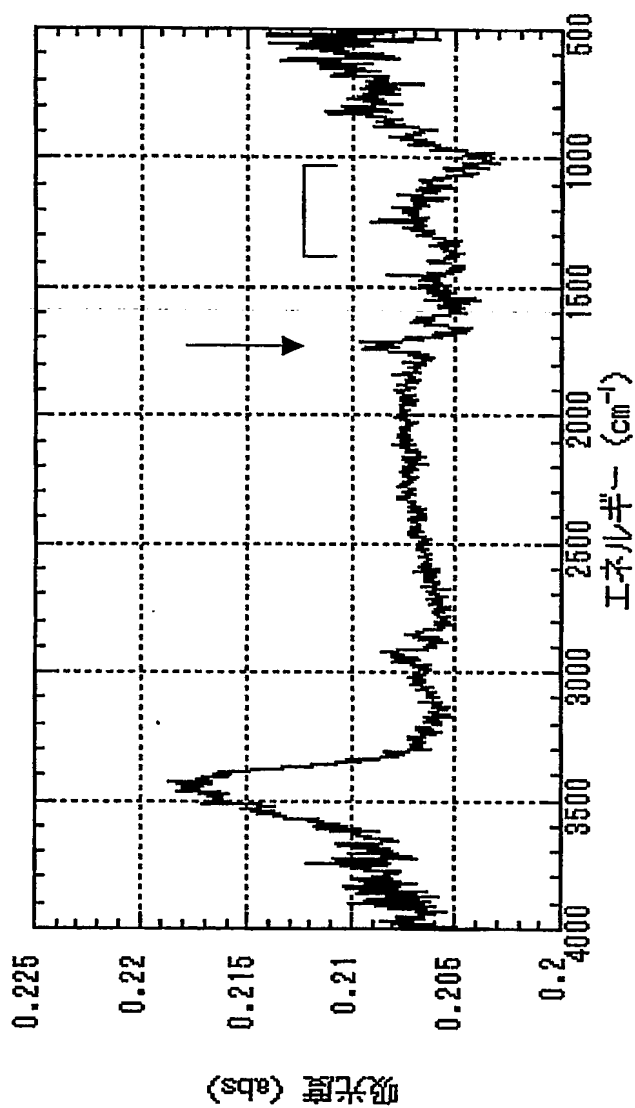
単層カーボンナノチューブカルボン酸メチルエステルの赤外吸収スペクトル

【図13】



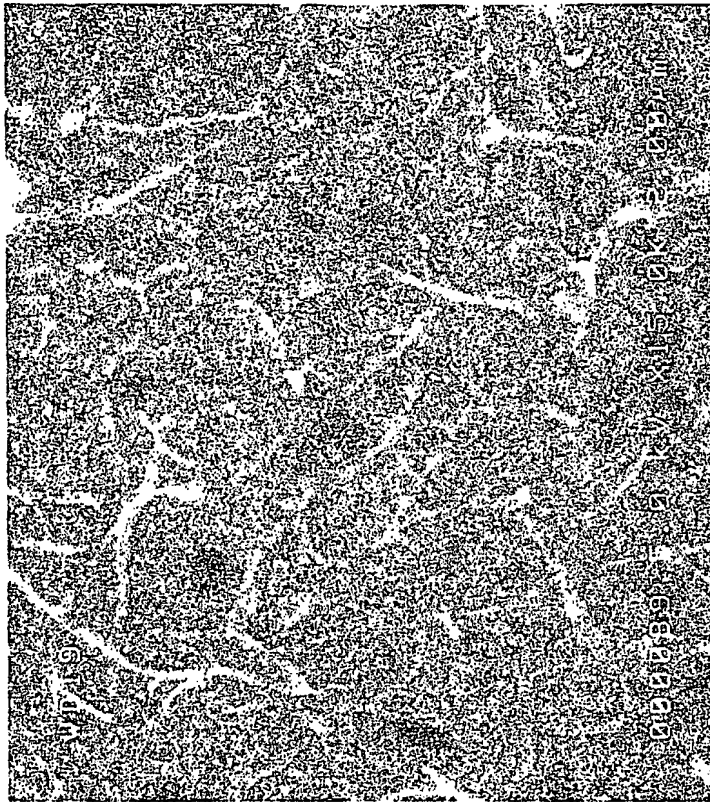
多層カーボンナノチューブカルボン酸メチルエステルとエチレングリコールとの重合反応スキーム

【図14】



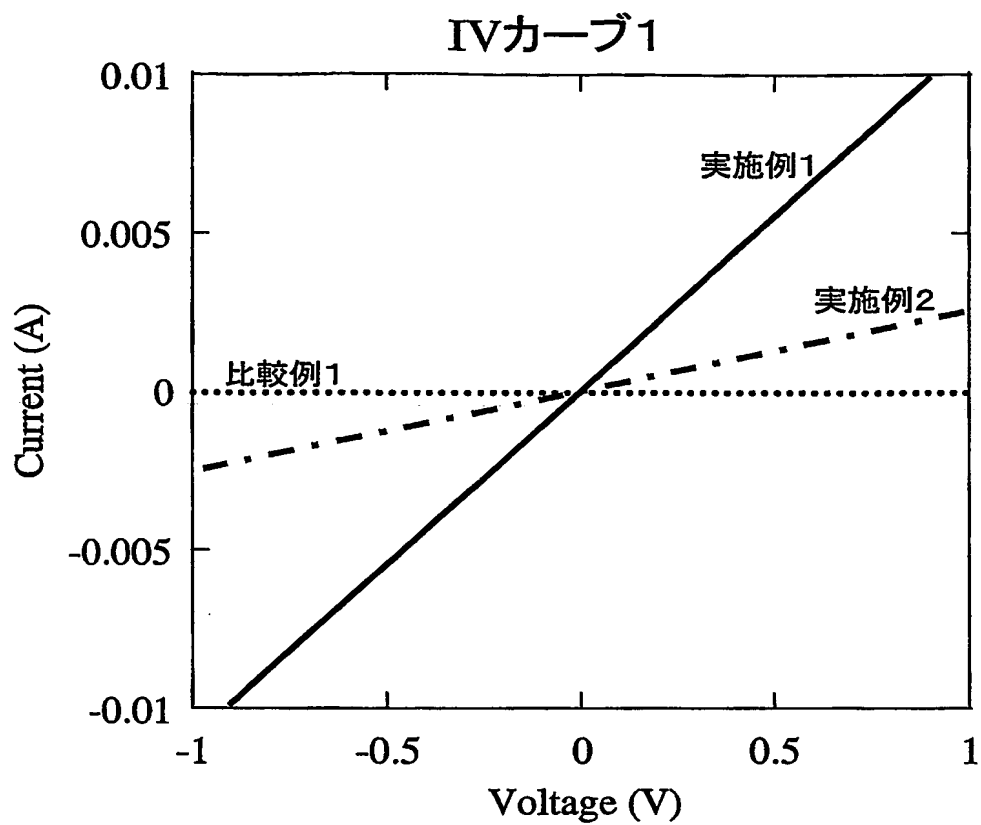
多層カーボンナノチューブカルボン酸とエチレングリコールとのエステル赤外吸収スペクトル

【図 15】

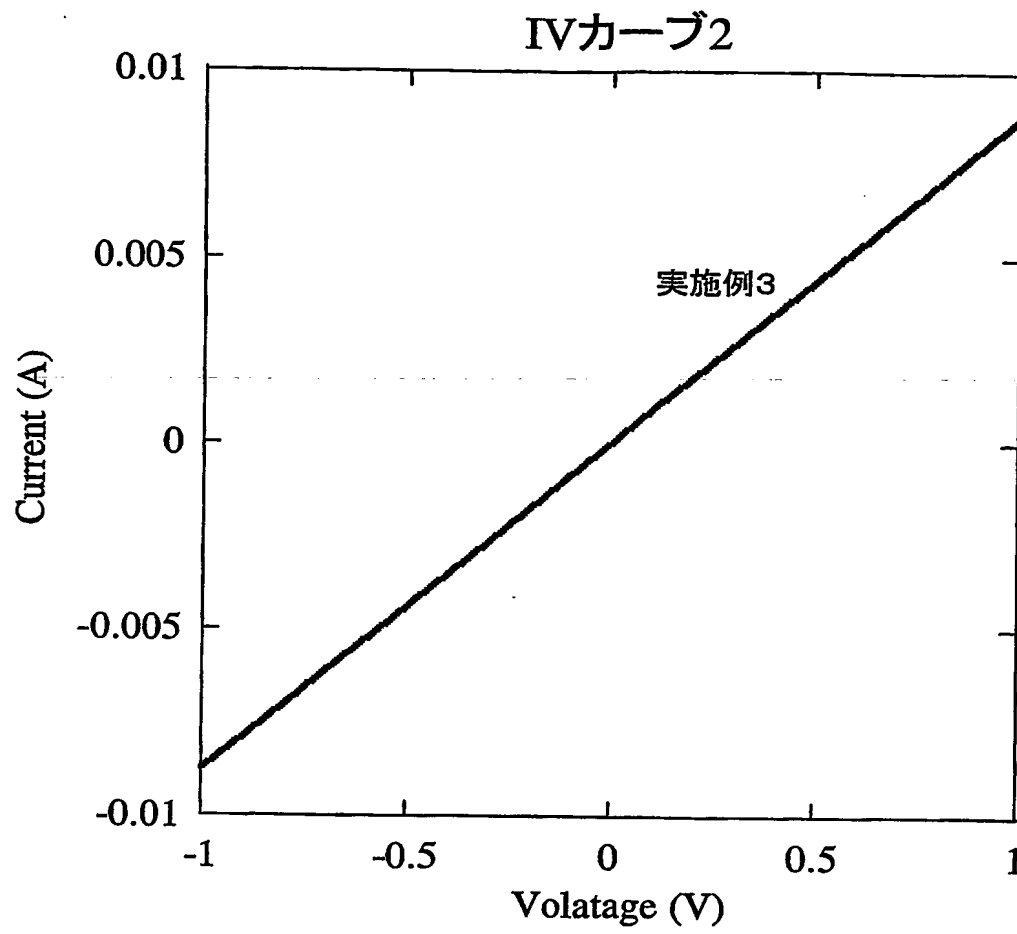


多層カーボンナノチューブカルボン酸とエチレンジグリコールとのエステルとのSEM写真:15000倍

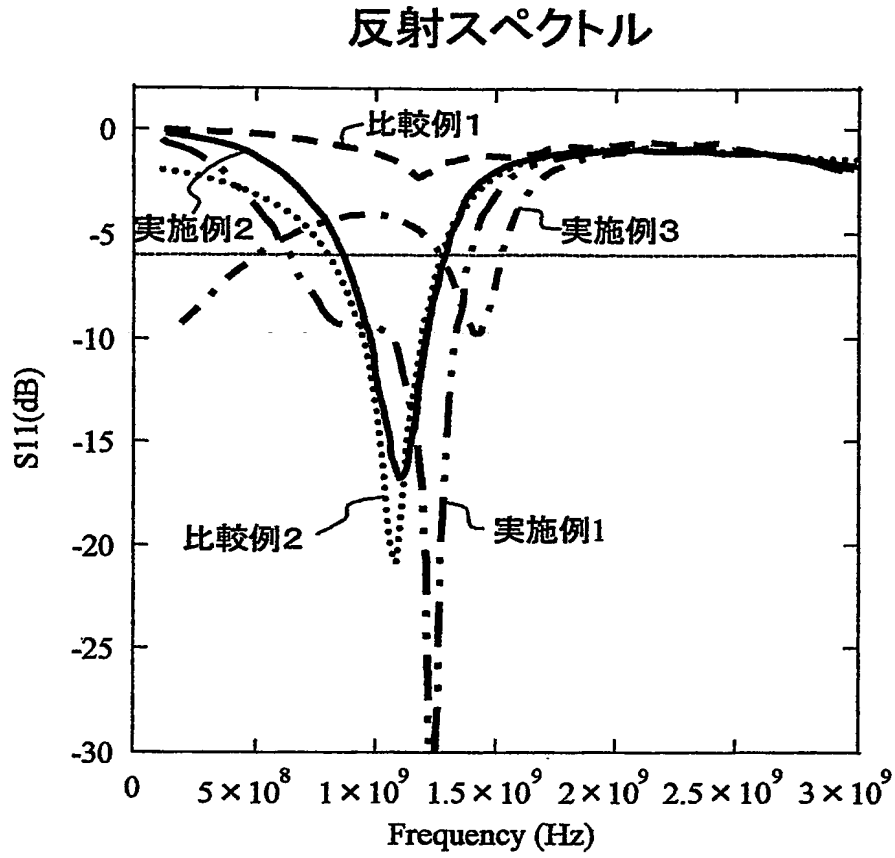
【図 16】



【図 17】



【図18】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 実質的にカーボンナノチューブのみで構成され、しかもカーボンナノチューブ同士が確実に接続して、ネットワーク構造となっている塗布膜、および該塗布膜を形成し得る塗料、並びに該塗布膜の形成方法を提供すること。

【解決手段】 官能基を有するカーボンナノチューブと、前記官能基と架橋反応を起こす架橋剤とを含むことを特徴とする塗料およびこれにより得られた塗布膜である。また、官能基を有するカーボンナノチューブに、前記官能基と架橋反応を起こす架橋剤を混合し、塗料を調製する混合工程と、得られた塗料を被塗物に塗布する塗布工程と、塗布後の塗料を硬化する硬化工程と、を含むことを特徴とする塗布膜の形成方法である。

【選択図】 なし

特願 2002-374110

ページ: 1/E

出願人履歴情報

識別番号

[000005496]

1. 変更年月日

1996年 5月29日

[変更理由]

住所変更

住所

東京都港区赤坂二丁目17番22号

氏名

富士ゼロックス株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.